

010037161

WPI Acc No: 1994-304872/199438

XRAM Acc No: C94-138959

A procedure for the direct oxidn. of hydrogen sulphide to sulphur - in hydrogen sulphide contg. gases using a metallic catalyst supported on activated charcoal.

Patent Assignee: ELF AQUITAINE PRODN (ERAP); ELF EXPLORATION PRODN (ERAP); ELF AQUITAINE PRODN SA (ERAP); ELF AQUITAINE (ERAP)

Inventor: ANGLEROT D; DEMARAIS G; MAILLES P

Number of Countries: 026 Number of Patents: 011

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Week
FR 2702675	A1	19940923	FR 932996	A	19930316	199438 B
WO 9421358	A1	19940929	WO 94FR283	A	19940316	199439
NO 9404356	A	19950109	WO 94FR283	A	19940316	199511
			NO 944356	A	19941115	
EP 640004	A1	19950301	EP 94909970	A	19940316	199513
			WO 94FR283	A	19940316	
JP 7509436	W	19951019	JP 94520711	A	19940316	199550
			WO 94FR283	A	19940316	
CN 1105174	A	19950712	CN 94190206	A	19940316	199729
EP 640004	B1	19980114	EP 94909970	A	19940316	199807
			WO 94FR283	A	19940316	
DE 69407897	E	19980219	DE 607897	A	19940316	199813
			EP 94909970	A	19940316	
			WO 94FR283	A	19940316	
ES 2114185	T3	19980516	EP 94909970	A	19940316	199826
RU 2107024	C1	19980320	RU 9446133	A	19940316	199844
			WO 94FR283	A	19940316	
NO 304501	B1	19990104	WO 94FR283	A	19940316	199908
			NO 944356	A	19941115	

Priority Applications (No Type Date): FR 932996 A 19930316

Cited Patents: DE 1809329; DE 2652099; EP 506160; FR 1603452; US 3790659; US 4054642

Patent Details:

Patent No Kind Lan Pg Main IPC Filing Notes

FR 2702675 A1 18 B01D-053/36

WO 9421358 A1 F 16 B01D-053/36

Designated States (National): CA CN JP KZ NO RU UA US UZ

Designated States (Regional): AT BE CH DE DK ES FR GB GR IE IT LU MC NL PT SE

EP 640004 A1 F B01D-053/36 Based on patent WO 9421358

Designated States (Regional): AT BE CH DE DK ES FR GB GR IE IT LI LU MC NL PT SE

JP 7509436 W 9 C01B-017/04 Based on patent WO 9421358

EP 640004 B1 F 9 B01D-053/52 Based on patent WO 9421358

Designated States (Regional): AT BE CH DE DK ES FR GB GR IE IT LI LU MC NL PT SE

DE 69407897 E B01D-053/52 Based on patent EP 640004

Based on patent WO 9421358

ES 2114185 T3 B01D-053/52 Based on patent EP 640004

NO 304501 B1 B01D-053/52 Previous Publ. patent NO 9404356

NO 9404356 A B01D-053/52

CN 1105174 A B01D-053/52

RU 2107024 C1 C01B-017/04

Abstract (Basic): FR 2702675 A

A process for the direct oxidn. of H₂S contg. gases to S, by a catalytic route is claimed. The gas is mixed with a gas contg. free O₂ in proportions such that the molar ratio O₂:H₂S is 0.5-3 (more pref. 0.5-1.5) and contacted with an oxidn. catalyst at a temp. less than 200deg.C.

The catalyst comprises an activated charcoal support in which a catalytic phase is incorporated consisting of oxides, salts or sulphides of one or several transition metals chosen from V, Mo, W, Ni and Co the amt. of activate phase (as metal) is 0.1-15% of the wt. of the calcined catalyst.

Also claimed is the catalyst used in the process.

USE - Sources of gases suitable for treatment are natural gas, gases from gasification of charcoal or heavy oils, gases contg. S cpds. such as SO₂, mercaptans, COS, CS₂ etc. convertible to H₂S by H₂ or water vapour and gases from de-sulphurisation plant contg. H₂S and SO₂.

ADVANTAGE - The invention ensures a high conversion of H₂S and high selectivity in S, it is partic. useful as a final treatment step before incineration and release to the environment.

Dwg.0/0

Abstract (Equivalent): EP 640004 B

A process for the direct oxidn. of H₂S contg. gases to S, by a catalytic route is claimed. The gas is mixed with a gas contg. free O₂ in proportions such that the molar ratio O₂:H₂S is 0.5-3 (more pref. 0.5-1.5) and contacted with an oxidn. catalyst at a temp. less than 200 deg. C.

The catalyst comprises an activated charcoal support in which a catalytic phase is incorporated consisting of oxides, salts or sulphides of one or several transition metals chosen from V, Mo, W, Ni and Co the amt. of activate phase (as metal) is 0.1-15% of the wt. of the calcined catalyst.

Also claimed is the catalyst used in the process.

USE - Sources of gases suitable for treatment are natural gas, gases from gasification of charcoal or heavy oils, gases contg. S cpds. such as SO₂, mercaptans, COS, CS₂ etc. convertible to H₂S by H₂ or water vapour and gases from de-sulphurisation plant contg. H₂S and SO₂.

ADVANTAGE - The invention ensures a high conversion of H₂S and high selectivity in S, it is partic. useful as a final treatment step before incineration and release to the environment.

Dwg.0/0

Title Terms: PROCEDURE; DIRECT; OXIDATION; HYDROGEN; SULPHIDE; SULPHUR; HYDROGEN; SULPHIDE; CONTAIN; GAS; METALLIC; CATALYST; SUPPORT; ACTIVATE; CHARCOAL

Derwent Class: E36; H04; J04

International Patent Class (Main): B01D-053/36; B01D-053/52; C01B-017/04

International Patent Class (Additional): B01D-053/75; B01D-053/86;

B01D-161-00; B01J-021/00; B01J-021/18; B01J-023/00; B01J-023/16;

B01J-023/22; B01J-027/047

File Segment: CPI

Manual Codes (CPI/A-N): E11-Q02; E31-F01B; H04-A01; H04-F02A; J04-E01;

J04-E04; N02-B01; N02-C01; N03-C; N03-C02

Chemical Fragment Codes (M3):

01 C116 C810 M411 M720 M903 M904 M910 N209 N263 N411 N441 N512 N513
Q417 Q436 Q439 R01725-P

02 A423 A427 A428 A542 A674 C810 M411 M730 M903 Q421

03 C101 C116 C540 C730 C800 C801 C802 C804 C805 C806 M411 M750 M903
M904 M910 N163 N411 N441 N512 N513 Q417 Q436 Q439 R01785-X

Derwent Registry Numbers: 1669-S; 1725-P; 1779-U; 1785-S; 1785-U

Specific Compound Numbers: R01725-P; R01785-X

PCTORGANISATION MONDIALE DE LA PROPRIÉTÉ INTELLECTUELLE
Bureau international

DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITE DE COOPÉRATION EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(51) Classification internationale des brevets ⁵ : B01D 53/36, C01B 17/04		A1	(11) Numéro de publication internationale: WO 94/21358 (43) Date de publication internationale: 29 septembre 1994 (29.09.94)
(21) Numéro de la demande internationale: PCT/FR94/00283 (22) Date de dépôt international: 16 mars 1994 (16.03.94) (30) Données relatives à la priorité: 93/02996 16 mars 1993 (16.03.93) FR (71) Déposant (pour tous les Etats désignés sauf US): ELF AQUITAINE PRODUCTION [FR/FR]; Tour Elf - 2, place de la Coupole, La Défense 6, F-92400 Courbevoie (FR). (72) Inventeurs; et (75) Inventeurs/Déposants (US seulement): ANGLEROT, Didier [FR/FR]; 46 bis, chemin Salié, F-64140 Lons (FR). DEMARAIS, Guy [FR/FR]; 4, rue des Merens, F-64000 Pau (FR). MAILLES, Pierre [FR/FR]; Pavillon 88 - Cité Versant, F-64150 Lagor (FR). (74) Mandataire: BOILLOT, Marc; Elf Aquitaine Production, Dépt. Industrielle, Tour Elf, F-92078 Paris-La Défense Cédex 45 (FR).			(81) Etats désignés: CA, CN, JP, KZ, NO, RU, UA, US, UZ, brevet européen (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE). Publiée <i>Avec rapport de recherche internationale.</i>
(54) Title: METHOD FOR THE DIRECT HIGH-SELECTIVITY CATALYTIC OXIDATIVE CONVERSION OF A LOW CONCENTRATION OF H₂S IN A GAS INTO SULPHUR, AND CATALYST THEREFOR (54) Titre: PROCEDE POUR OXYDER DIRECTEMENT EN SOUFRE PAR VOIE CATALYTIQUE, AVEC UNE SELECTIVITE ELEVEE, L'H₂S CONTENU EN FAIBLE CONCENTRATION DANS UN GAZ ET CATALYSEUR POUR LA MISE EN ŒUVRE DE CE PROCEDE (57) Abstract <p>An H₂S-containing gas and a free-oxygen-containing gas in amounts such that the molar ratio of O₂ to H₂S is from 0.5 to 3 are contacted, at a temperature below 200 °C, with a catalyst for oxidatively converting H₂S into sulphur. Said catalyst consists of an activated carbon substrate incorporating a catalytic phase selected from the oxide, salt or sulphide compounds of one or more transition metals selected from V, Mo, W, Ni and Co. The amount of said catalytic phase, by weight of transition metal, represents 0.1-15 wt % of the calcined catalyst.</p> (57) Abrégé <p>On fait passer le gaz renfermant de l'H₂S avec un gaz renfermant de l'oxygène libre, en quantité propre à fournir un rapport molaire O₂:H₂S allant de 0,5 à 3 et de préférence de 0,5 à 1,5, au contact d'un catalyseur d'oxydation de l'H₂S en soufre, en réalisant ledit contact à des températures inférieures à 200 °C. Ledit catalyseur consiste en un support en charbon actif auquel est incorporée une phase catalytique choisie parmi les composés oxyde, sels ou sulfures d'un ou plusieurs métaux de transition pris parmi V, Mo, W, Ni et Co, la quantité de ladite phase catalytique, exprimée en poids de métal de transition, représentant 0,1 % à 15 % du poids du catalyseur calciné.</p>			

UNIQUEMENT A TITRE D'INFORMATION

Codes utilisés pour identifier les Etats parties au PCT, sur les pages de couverture des brochures publiant des demandes internationales en vertu du PCT.

AT	Autriche	GB	Royaume-Uni	MR	Mauritanie
AU	Australie	GE	Géorgie	MW	Malawi
BB	Barbade	GN	Guinée	NE	Niger
BE	Belgique	GR	Grèce	NL	Pays-Bas
BF	Burkina Faso	HU	Hongrie	NO	Norvège
BG	Bulgarie	IE	Irlande	NZ	Nouvelle-Zélande
BJ	Bénin	IT	Italie	PL	Pologne
BR	Brésil	JP	Japon	PT	Portugal
BY	Bélarus	KE	Kenya	RO	Roumanie
CA	Canada	KG	Kirghizistan	RU	Fédération de Russie
CF	République centrafricaine	KP	République populaire démocratique de Corée	SD	Soudan
CG	Congo	KR	République de Corée	SE	Suède
CH	Suisse	KZ	Kazakhstan	SI	Slovénie
CI	Côte d'Ivoire	LI	Liechtenstein	SK	Slovaquie
CM	Cameroun	LK	Sri Lanka	SN	Sénégal
CN	Chine	LU	Luxembourg	TD	Tchad
CS	Tchécoslovaquie	LV	Lettonie	TG	Togo
CZ	République tchèque	MC	Monaco	TJ	Tadjikistan
DE	Allemagne	MD	République de Moldova	TT	Trinité-et-Tobago
DK	Danemark	MG	Madagascar	UA	Ukraine
ES	Espagne	ML	Mali	US	Etats-Unis d'Amérique
FI	Finlande	MN	Mongolie	UZ	Ouzbékistan
FR	France			VN	Viet Nam
GA	Gabon				

PROCEDE POUR OXYDER DIRECTEMENT EN SOUFRE PAR VOIE
CATALYTIQUE, AVEC UNE SELECTIVITE ELEVEE, L'H₂S CONTENU EN
FAIBLE CONCENTRATION DANS UN GAZ ET CATALYSEUR POUR LA MISE
EN OEUVRE DE CE PROCEDE

L'invention a trait à un procédé pour oxyder directement en soufre par voie catalytique, avec une sélectivité élevée, l'H₂S contenu en faible concentration dans un gaz. Elle concerne également un catalyseur pour la mise en oeuvre de ce procédé.

Pour récupérer l'H₂S contenu en faible concentration, à savoir concentration inférieure à 15% en volume et plus particulièrement comprise entre 0,01% et 5% en volume, dans des gaz de provenances diverses, on peut faire appel, en autres, à des procédés mettant en oeuvre une oxydation catalytique directe de l'H₂S en soufre selon la réaction $H_2S + 1/2 O_2 \rightarrow S + H_2O$.

Dans de tels procédés, on fait passer le gaz à traiter renfermant l'H₂S en mélange avec une quantité appropriée d'un gaz renfermant de l'oxygène libre, par exemple oxygène, air ou encore air enrichi en oxygène, au contact d'un catalyseur d'oxydation de l'H₂S en soufre en réalisant ce contact à des températures soit supérieures au point de rosée du soufre formé, auquel cas l'oxydation se passe en phase vapeur, ou bien à des températures inférieures au point de rosée du soufre formé, auquel cas ledit soufre se dépose sur le catalyseur, ce qui nécessite périodiquement une régénération du catalyseur chargé de soufre par balayage au moyen d'un gaz non oxydant ayant une température entre 200°C et 500°C.

En particulier, l'oxydation directe de l'H₂S en soufre en phase vapeur, c'est-à-dire à des températures supérieures à environ 200°C, peut être réalisée au contact d'un catalyseur consistant en oxyde de titane (EP-A-0078690), en oxyde de titane renfermant un sulfate de métal alcalino-terreux (WO-A-8302068), en oxyde de titane renfermant de l'oxyde de nickel et éventuellement de l'oxyde

d'aluminium (EP-A-0140045), en un oxyde du type oxyde de titane, oxyde de zirconium ou silice associé à un ou plusieurs composés de métaux de transition choisis parmi Fe, Cu, Zn, Cd, Cr, Mo, W, Co, Ni et Bi, de préférence Fe, et éventuellement à un ou plusieurs composés de métaux précieux choisis parmi Pd, Pt, Ir et Rh, de préférence Pd (FR-A-2511663), ou encore en une alumine stabilisée thermiquement et associée à un ou plusieurs composés de métaux de transition tels que précités, notamment Fe, et éventuellement à un ou plusieurs composés de métaux précieux choisis parmi Pd, Pt, Ir et Rh (FR-A-2540092).

L'oxydation directe de l' H_2S en soufre en opérant à des températures telles que le soufre formé se dépose sur le catalyseur peut être effectuée, quant à elle, au contact d'un catalyseur consistant, par exemple, en un ou plusieurs composés tels que sels, oxydes ou sulfures de métaux de transition choisis parmi Fe, Cu, Cr, Mo, W, V, Co, Ni, Ag et Mn en association avec un support de type alumine activée, bauxite, silice/alumine ou zéolithe (FR-A-2277877).

L'invention a pour objet un procédé pour oxyder directement en soufre, par voie catalytique, l' H_2S contenu en faible concentration dans un gaz, ledit procédé assurant une conversion de l' H_2S et une sélectivité en soufre, qui se maintiennent, d'une manière durable dans le temps, à des valeurs élevées. Ceci rend le procédé tout spécialement intéressant comme étape finale de traitement d'un gaz renfermant de l' H_2S en concentration allant jusqu'à 1% en volume avant incinération dudit gaz aux fins de rejet à l'atmosphère.

Le procédé selon l'invention pour oxyder directement en soufre, par voie catalytique, l' H_2S contenu en faible concentration dans un gaz, est du type dans lequel on fait passer ledit gaz renfermant de l' H_2S avec un gaz renfermant de l'oxygène libre, en quantité propre à fournir un rapport molaire $\text{O}_2:\text{H}_2\text{S}$ allant de 0,5 à 3 et de préférence de 0,5 à 1,5, au contact d'un catalyseur d'oxydation de l' H_2S en soufre, en réalisant ledit contact à des températures inférieures à 200°C, et il se caractérise en ce que le

Le catalyseur d'oxydation de l' H_2S en soufre consiste en un support en charbon actif auquel est incorporée une phase catalytique choisie parmi les composés oxydés, sels ou sulfures d'un ou plusieurs métaux de transition pris dans le groupe formé de V, Mo, W, Ni et Co, la quantité de ladite phase catalytique, exprimée en poids de métal de transition, représentant 0,1% à 15%, de préférence 0,2% à 7% et plus spécialement 0,5% à 5%, du poids du catalyseur calciné.

Le catalyseur d'oxydation peut être préparé en faisant appel aux diverses méthodes connues pour incorporer un ou plusieurs composés métalliques à un solide divisé constituant un support de catalyseur. En particulier, on peut opérer par imprégnation du support choisi, se présentant sous la forme de poudre, de pastilles, de granules, d'extrudés ou autres formes d'agglomérés, au moyen d'une solution ou d'un sol, dans un solvant tel que l'eau, du ou des composés métalliques désirés choisis parmi les sels d'un ou plusieurs des métaux de transition V, Mo, W, Ni et Co, puis séchage du support imprégné et calcination du produit séché à des températures pouvant aller de 250°C à 500°C, en opérant de préférence en atmosphère inerte.

La quantité globale du composé ou des composés des métaux de transition V, Mo, W, Ni et Co incorporée au support est choisie pour que le catalyseur d'oxydation, après calcination, ait une teneur pondérale globale en le ou les métaux de transition utilisés représentant 0,1% à 15%, de préférence 0,2% à 7% et tout particulièrement 0,5% à 5%.

Le gaz renfermant de l'oxygène libre utilisé pour l'oxydation, en soufre, de l' H_2S contenu dans le gaz à traiter est généralement de l'air, bien qu'il soit possible d'employer de l'oxygène pur, de l'air enrichi en oxygène, ou encore des mélanges, en proportions variées, d'oxygène et d'un gaz inerte autre que l'azote.

Le gaz renfermant de l'oxygène libre et le gaz à traiter renfermant l' H_2S peuvent être amenés séparément au contact du catalyseur d'oxydation. Toutefois, en vue d'obtenir un milieu réactionnel gazeux très homogène lors du contact avec le catalyseur, il est préférable de mélanger

tout d'abord le gaz à traiter renfermant l' H_2S avec le gaz renfermant de l'oxygène libre et d'amener le mélange ainsi réalisé au contact du catalyseur d'oxydation.

Comme indiqué précédemment, le gaz renfermant de l'oxygène libre est utilisé en quantité propre à fournir un rapport molaire $\text{O}_2:\text{H}_2\text{S}$ allant de 0,5 à 3 et plus particulièrement de 0,5 à 1,5 dans le milieu réactionnel arrivant au contact du catalyseur d'oxydation de l' H_2S en soufre.

Les temps de contact du milieu réactionnel gazeux avec le catalyseur d'oxydation peuvent aller de 0,5 seconde à 20 secondes et de préférence de 1 seconde à 5 secondes, ces valeurs étant données dans les conditions normales de pression et de température.

Le passage du gaz à traiter renfermant l' H_2S et du gaz renfermant de l'oxygène libre au contact du catalyseur est réalisé à des températures inférieures à 200°C , de manière à ce que le soufre formé par oxydation de l' H_2S se dépose sur le catalyseur. Lesdites températures sont généralement comprises entre 60°C et 180°C et prennent de préférence des valeurs allant de 90°C à 120°C .

Périodiquement on procède à la régénération du catalyseur d'oxydation chargé de soufre par balayage dudit catalyseur à l'aide d'un gaz non oxydant et de préférence substantiellement sec en opérant à des températures comprises entre 200°C et 500°C et de préférence entre 300°C et 450°C pour vaporiser le soufre retenu sur le catalyseur, puis on refroidit le catalyseur régénéré jusqu'à la température requise pour une nouvelle mise en oeuvre de la réaction d'oxydation, ce refroidissement étant réalisé au moyen d'un gaz inerte ayant une température inférieure à 160°C .

Le gaz issu de la mise en contact du gaz à traiter renfermant de l' H_2S et du gaz renfermant de l'oxygène libre avec le catalyseur d'oxydation est généralement soumis à une incinération thermique ou catalytique, pour transformer en SO_2 les traces d' H_2S qu'il peut encore contenir, avant d'être rejeté à l'atmosphère.

Le gaz de balayage utilisé pour la régénération du catalyseur d'oxydation chargé de soufre peut être tel que méthane, azote ou mélanges de tels gaz, ou encore consister en une fraction de l'effluent gazeux issu de l'étape d'oxydation et dirigé vers l'incinération ou en une fraction du gaz à traiter renfermant de l' H_2S .

Le gaz renfermant de l' H_2S en faible concentration que l'on traite par le procédé selon l'invention peut avoir des origines diverses. En particulier, un tel gaz peut être un gaz naturel à faible teneur en H_2S ou encore un gaz provenant de la gazéification du charbon ou des huiles lourdes, voire même un gaz résultant de l'hydrogénation d'un gaz résiduaire, par exemple un gaz résiduaire d'usine à soufre, renfermant des composés soufrés tels que SO_2 , mercaptans, COS ou CS_2 , convertibles en H_2S sous l'action de l'hydrogène ou de la vapeur d'eau ou bien un gaz résultant du traitement, au contact d'un catalyseur CLAUS susceptible de promouvoir la réaction de formation de soufre entre H_2S et SO_2 , d'un effluent gazeux renfermant H_2S et SO_2 dans un rapport molaire $\text{H}_2\text{S}:\text{SO}_2$ supérieur à 2:1 et tel que ledit gaz résultant ne contienne plus que H_2S comme composé soufré. Le procédé selon l'invention peut s'appliquer au traitement de gaz renfermant H_2S en concentration allant de 0,01% à 5% en volume et il convient tout spécialement pour le traitement d'un courant gazeux renfermant 0,01% à 1% d' H_2S en volume. Un tel courant gazeux peut être produit, notamment, dans les unités de désulfuration de gaz renfermant H_2S et SO_2 , qui mettent en oeuvre la réaction de formation de soufre entre H_2S et SO_2 au contact d'un catalyseur CLAUS opérant à des températures inférieures à 180°C auxquelles le soufre formé lors de ladite réaction se dépose sur le catalyseur, en traitant dans lesdites unités des gaz renfermant H_2S et SO_2 dans un rapport molaire supérieur à 2:1 de telle sorte que le courant gazeux issu de ces unités ne renferme plus que H_2S comme composé soufré.

La mise en oeuvre de la réaction d'oxydation catalytique selon l'invention peut être réalisée dans une zone unique d'oxydation catalytique, qui opère

alternativement en phase d'oxydation et en phase de régénération/refroidissement. Une telle mise en oeuvre est retenue lorsque le gaz à traiter renferme peu d' H_2S et que de ce fait la régénération du catalyseur est peu fréquente. Avantageusement la mise en oeuvre de la réaction catalytique selon l'invention est réalisée dans une pluralité de zones d'oxydation catalytique, qui opèrent de telle sorte que l'une au moins desdites zones opère en phase de régénération/refroidissement, tandis que les autres zones sont en phase d'oxydation catalytique. On peut encore opérer en ayant une ou plusieurs zones en phase de réaction d'oxydation catalytique, au moins une zone en phase de régénération et au moins une zone en phase de refroidissement.

Le gaz utilisé pour la régénération du catalyseur d'oxydation circule de préférence en circuit fermé à partir d'une zone de chauffage, en passant successivement par la zone catalytique en cours de régénération et une zone de refroidissement, dans laquelle la majeure partie du soufre qu'il contient est séparée par condensation, pour revenir à la zone de chauffage. Bien entendu, le gaz de régénération peut également circuler en circuit ouvert.

Le gaz utilisé pour le refroidissement du catalyseur d'oxydation régénéré est du même type que celui employé pour la régénération du catalyseur chargé de soufre. Les circuits de gaz de régénération et de gaz de refroidissement peuvent être indépendants l'un de l'autre. Toutefois, selon un mode de réalisation, le circuit de gaz de régénération défini plus haut peut également comporter une dérivation reliant la sortie de sa zone de refroidissement à l'entrée de la zone en cours de régénération en bissant sa zone de chauffage, ce qui permet de court-circuiter ladite zone de chauffage et ainsi d'utiliser le gaz de régénération comme gaz de refroidissement.

Lorsque l'on traite selon l'invention un courant gazeux renfermant de l' H_2S produit dans un processus de désulfuration de gaz renfermant H_2S et SO_2 , qui met en oeuvre la réaction de formation de soufre entre H_2S et SO_2 au

contact d'un catalyseur CLAUS opérant à des températures inférieure à 180°C et qui traite un gaz renfermant H_2S et SO_2 dans un rapport molaire supérieur à 2:1 comme indiqué précédemment, on peut mettre en oeuvre la réaction catalytique CLAUS de formation de soufre entre H_2S et SO_2 et la réaction d'oxydation catalytique de l' H_2S en soufre dans un même réacteur, dit réacteur mixte, qui comporte deux zones catalytiques disposées en série, à savoir une zone de réaction catalytique CLAUS, qui renferme un catalyseur CLAUS apte à promouvoir la réaction entre H_2S et SO_2 et qui est alimentée par le gaz renfermant H_2S et SO_2 dans un rapport molaire supérieur à 2:1 et fournit un courant gazeux renfermant H_2S comme seul composé soufré en concentration notamment comprise entre 0,01% et 1% en volume, et une zone d'oxydation catalytique de l' H_2S en soufre, qui renferme un catalyseur d'oxydation selon l'invention et qui est alimentée simultanément par le courant gazeux renfermant de l' H_2S issu de la zone de réaction catalytique CLAUS et par une quantité d'un gaz renfermant de l'oxygène libre telle que définie précédemment. On peut utiliser un réacteur mixte unique, qui opère alternativement en phase de réaction (réaction de CLAUS et réaction d'oxydation de l' H_2S) et en phase de régénération/refroidissement. Avantageusement, on fait appel à une pluralité de réacteurs mixtes qui opèrent de telle sorte que l'un au moins desdits réacteurs est en phase de régénération/refroidissement alors que les autres réacteurs sont en phase de réaction, ou bien qu'un ou plusieurs réacteurs sont en phase de réaction alors qu'au moins un réacteur est en phase de régénération et qu'au moins un réacteur est en phase de refroidissement. Des informations complémentaires sur la mise en oeuvre particulière précitée en réacteurs mixtes peuvent être trouvées dans la citation FR-A-2277877.

L'invention est illustrée par les exemples suivants donnés à titre non limitatif.

EXEMPLE 1 :

On opérerait dans un réacteur d'oxydation catalytique présentant une entrée et une sortie séparées par un lit fixe

d'un catalyseur selon l'invention promoteur de l'oxydation directe de l' H_2S en soufre. Ledit réacteur fonctionnait de manière isotherme et était agencé en outre de telle sorte qu'alternativement, par l'intermédiaire de vannes commutables par une horloge, il opérait en phase de réaction, c'est-à-dire avait son entrée reliée à un conduit d'amenée des gaz, sur lequel était monté un échangeur indirect de chaleur fonctionnant en réchauffeur, et sa sortie connectée à un conduit d'évacuation des gaz, ou bien il opérait en phase de régénération/refroidissement, c'est-à-dire était disposé dans un circuit de régénération/refroidissement équipé de moyens pour assurer la circulation d'un gaz de balayage non oxydant consistant en azote sec à travers le réacteur d'oxydation depuis un réchauffeur jusqu'à un condenseur à soufre et retour audit réchauffeur et pour faire ensuite circuler un gaz froid, de même composition que le gaz de régénération, à travers le réacteur ayant subi la régénération.

Le catalyseur promoteur de la réaction d'oxydation de l' H_2S en soufre contenu dans le réacteur d'oxydation catalytique consistait en un charbon actif au vanadium renfermant 2,9% de vanadium en poids. Ce catalyseur était obtenu en imprégnant 50 parties en poids d'un charbon actif, se présentant sous la forme d'extrudés d'environ 1,6mm de diamètre et possédant une aire spécifique BET égale à $1000\text{m}^2/\text{g}$, au moyen d'une solution aqueuse formée à partir de 215 parties en poids d'eau, 5 parties en poids de sulfate de vanadyle et 8 parties en poids de NaOH, puis en évaporant l'eau du mélange résultant en opérant dans un évaporateur rotatif travaillant sous vide, et en séchant le produit obtenu à l'étuve à 100°C pendant 12 heures, puis en soumettant le produit étuvé à une calcination sous azote à 300°C pendant 3 heures.

A titre de gaz renfermant de l' H_2S , on traitait un mélange gazeux formé d'azote, de vapeur d'eau et d' H_2S et renfermant, en volume, 30% de vapeur d'eau et 2500vpm d' H_2S , ledit mélange gazeux ayant une température de 100°C .

Au gaz à traiter renfermant de l' H_2S , on ajoutait une quantité contrôlée d'air, à température ambiante, pour produire un mélange gazeux réactif présentant un rapport molaire $\text{O}_2:\text{H}_2\text{S}$ de valeur appropriée et l'on préchauffait ledit mélange à la température θ choisie pour l'oxydation, par passage dans l'échangeur indirect de chaleur fonctionnant en réchauffeur.

Le réacteur d'oxydation étant connecté pour opérer en phase de réaction, on injectait le mélange gazeux réactif, préchauffé à la température θ , dans ledit réacteur en réalisant cette injection avec un débit approprié pour obtenir la valeur désirée du temps de contact entre le mélange gazeux réactif et le catalyseur d'oxydation et en maintenant à la valeur θ la température à l'intérieur du réacteur pendant toute la durée de l'opération de ce dernier en phase de réaction. A la sortie dudit réacteur d'oxydation, on recueillait, par le conduit d'évacuation des gaz, un effluent gazeux désulfuré, dont on déterminait les teneurs respectives en H_2S et SO_2 aux fins de calcul du taux de conversion de l' H_2S et de la sélectivité en soufre de l'oxydation.

Après 6 heures de fonctionnement en phase de réaction, le réacteur d'oxydation passait en phase de régénération/refroidissement. Pour mettre en oeuvre ladite phase, on injectait tout d'abord dans le réacteur d'oxydation à régénérer, avec un débit de 50 l/heure, un courant de gaz de régénération (gaz de balayage) consistant en azote sec, ledit courant ayant été amené préalablement à une température de 420°C dans le réchauffeur du circuit de régénération. Le gaz de régénération chargé de soufre issu du réacteur d'oxydation soumis à la régénération passait ensuite dans le condenseur à soufre du circuit de régénération, pour y être refroidi à environ 130°C de manière à séparer par condensation la plus grande partie du soufre qu'il contenait, puis retournait au réchauffeur pour être réchauffé à environ 420°C en vue de sa réutilisation pour la régénération. La circulation du gaz de régénération à travers le réacteur d'oxydation soumis à la régénération

se poursuivait pendant 3 heures. A l'issue de cette période, le réacteur d'oxydation régénéré était refroidi à la température θ , en faisant passer dans ledit réacteur un courant de gaz de refroidissement, ayant mêmes composition et débit que le gaz de régénération et une température égale à θ , pendant une durée égale à 3 heures.

A l'issue de ce refroidissement, le réacteur d'oxydation était à nouveau placé en phase de réaction pour un nouveau cycle d'opérations, chaque cycle comportant une phase de réaction et une phase de régénération/refroidissement.

Dans une première série d'essais, le mélange gazeux réactif, présentant un rapport molaire $O_2:H_2S$ égal à 0,76 et préchauffé à $105^\circ C$, était amené au réacteur d'oxydation avec un débit de 75 litres normaux par heure, ce qui correspondait à un temps de contact TPN (température et pression normale) avec le catalyseur égal à 4 secondes, la température à l'intérieur du réacteur étant maintenue à $105^\circ C$ pendant toute la durée de l'oxydation (phase de réaction).

La conversion de H_2S , égale à 100% après le premier cycle d'opérations, se maintenait encore à cette valeur après le treizième cycle d'opérations. La sélectivité en soufre, égale à 100% après le premier cycle d'opérations, était encore de 94,2% après le neuvième cycle et de 93% après le treizième cycle.

Dans une deuxième série d'essais, le mélange gazeux réactif, présentant un rapport molaire $O_2:H_2S$ égal à 0,5 et préchauffé à $150^\circ C$, était amené au réacteur d'oxydation avec un débit de 100 litres normaux par heure, ce qui correspondait à un temps de contact TPN avec le catalyseur égal à 3 secondes, la température à l'intérieur du réacteur étant maintenue à $150^\circ C$ pendant toute la durée de la phase de réaction.

Après deux cycles d'opérations, la conversion de H_2S et la sélectivité en soufre étaient chacune égales à 100%.

Dans une troisième série d'essais, le mélange gazeux réactif, présentant un rapport molaire $O_2:H_2S$ égal à 0,5 et préchauffé à $150^\circ C$, était amené au réacteur d'oxydation avec un débit de 300 litres normaux par heure, ce qui correspondait à un temps de contact TPN avec le catalyseur égal à 1 seconde, la température à l'intérieur du réacteur étant maintenue à $150^\circ C$ pendant toute la durée de la phase de réaction.

Après trois cycles d'opérations, la conversion de H_2S restait égale à 100% et la sélectivité en soufre, égale à 100% après le premier cycle, avait une valeur de 95%.

La conversion de H_2S est définie par le rapport $\frac{(H_2S)_e - (H_2S)_s}{(H_2S)_e}$ et la sélectivité en soufre est donnée par le rapport $1 - \frac{(SO_2)_s}{(H_2S)_e - (H_2S)_s}$, avec dans ces rapports, que l'on exprime en %, $(H_2S)_e$ désignant la quantité molaire d' H_2S dans le gaz à traiter, $(H_2S)_s$ représentant la somme des quantités molaires d' H_2S dans le gaz traité et dans le gaz issu de la régénération et $(SO_2)_s$ désignant la somme des quantités molaires de SO_2 dans le gaz traité et dans le gaz issu de la régénération.

EXEMPLE 2 :

En opérant dans des conditions analogues à celles définies dans l'exemple 1, on traitait le même gaz renfermant de H_2S en utilisant, à titre de catalyseur promoteur de la réaction d'oxydation de H_2S en soufre, un charbon actif au tungstène renfermant 3,7% de tungstène en poids. Ce catalyseur était obtenu en imprégnant 50 parties en poids d'un charbon actif, se présentant sous la forme d'extrudés d'environ 1,6 mm de diamètre et possédant une aire spécifique BET égale à $1000 \text{ m}^2/\text{g}$, au moyen d'une phase aqueuse formée à partir de 100 parties en poids d'eau, 0,42 partie en poids de NaOH et 2,27 parties en poids de H_2WO_4 , puis en évaporant l'eau du mélange résultant, séchant le produit obtenu à l'étuve et calcinant le produit étuvé comme indiqué dans l'exemple 1.

Dans la série d'essais réalisée, le mélange gazeux réactif, présentant un rapport molaire $O_2:H_2S$ égal à 0,5 et préchauffé à 150°C, était amené au réacteur d'oxydation avec un débit de 100 litres normaux par heure, ce qui correspondait à un temps de contact TPN avec le catalyseur égal à 3 secondes, la température à l'intérieur du réacteur étant maintenue à 150°C pendant toute la durée de la phase de réaction de chaque cycle d'opérations.

Après quatre cycles d'opérations, la conversion de l' H_2S était encore égale à 100% et la sélectivité en soufre, égale à 100% après le premier cycle, avait une valeur de 84%.

EXEMPLE 3 :

En opérant dans des conditions analogues à celles définies dans l'exemple 1, on traitait le gaz renfermant de l' H_2S défini dans cet exemple 1 en utilisant, à titre de catalyseur promoteur de la réaction d'oxydation de l' H_2S en soufre, un charbon actif au nickel renfermant 2,4% de nickel en poids.

Ce catalyseur était obtenu en imprégnant 50 parties en poids du charbon actif utilisé dans l'exemple 1 au moyen d'une solution aqueuse formée à partir de 70,7 parties en poids d'eau et de 2,5 parties en poids de $NiCl_2$, puis en achevant la préparation du catalyseur comme indiqué dans l'exemple 1.

Dans la série d'essais réalisée, le mélange gazeux réactif, présentant un rapport molaire $O_2:H_2S$ égal à 1, était amené au réacteur d'oxydation avec une température de 100°C et un débit de 100 litres normaux par heure, ledit débit assurant un temps de contact TPN entre le mélange gazeux réactif et le catalyseur égal à 3 secondes, la température à l'intérieur du réacteur étant maintenue à 100°C pendant toute la durée de la phase de réaction de chaque cycle d'opérations.

Après six cycles d'opérations, la conversion de l' H_2S était encore égale à 100% et la sélectivité en soufre, égale à 100% après le premier cycle, avait une valeur de 90%.

EXEMPLE 4 :

En opérant dans des conditions analogues à celles définies dans l'exemple 1, on traitait le gaz renfermant de l' H_2S défini dans cet exemple 1 en utilisant, à titre de catalyseur promoteur de la réaction d'oxydation de l' H_2S en soufre, un charbon actif au molybdène renfermant 2,9% de molybdène en poids. Ce catalyseur était obtenu en imprégnant 50 parties en poids du charbon actif utilisé dans l'exemple 1 au moyen d'une solution aqueuse formée à partir de 90 parties en poids d'eau, de 2,41 parties en poids d'acide phosphomolybdique $\text{H}_3\text{PO}_4(\text{MoO}_3)_4$ et de 0,16 partie en poids de NaOH , puis en achevant la préparation du catalyseur comme indiqué dans l'exemple 1.

Dans la série d'essais réalisée, le mélange gazeux réactif, présentant un rapport molaire $\text{O}_2:\text{H}_2\text{S}$ égal à 0,5, était amené au réacteur d'oxydation avec une température de 100°C et un débit de 100 litres normaux par heure, ledit débit assurant un temps de contact TPN entre le mélange gazeux réactif et le catalyseur égal à 3 secondes, la température à l'intérieur du réacteur étant maintenue à 100°C pendant toute la durée de la phase de réaction de chaque cycle d'opérations.

Après quatre cycles d'opérations, la conversion de l' H_2S était encore égale à 100% et la sélectivité en soufre avait une valeur de 87%.

REVENDECATIONS

1 - Procédé pour oxyder directement en soufre, par voie catalytique, l' H_2S contenu en faible concentration dans un gaz, ledit procédé étant du type dans lequel on fait passer le gaz renfermant de l' H_2S avec un gaz renfermant de l'oxygène libre, en quantité propre à fournir un rapport molaire $\text{O}_2:\text{H}_2\text{S}$ allant de 0,5 à 3 et de préférence de 0,5 à 1,5, au contact d'un catalyseur d'oxydation de l' H_2S en soufre, en réalisant ledit contact à des températures inférieures à 200°C et se caractérisant en ce que le catalyseur d'oxydation de l' H_2S en soufre consiste en un support en charbon actif auquel est incorporée une phase catalytique choisie parmi les composés oxydes, sels ou sulfures d'un ou plusieurs métaux de transition pris dans le groupe formé de V, Mo, W, Ni et Co, la quantité de ladite phase catalytique, exprimée en poids de métal de transition, représentant 0,1% à 15% du poids du catalyseur calciné.

2 - Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que la quantité de phase catalytique présente dans le catalyseur d'oxydation de l' H_2S en soufre représente 0,2% à 7% et de préférence 0,5% à 5% du poids du catalyseur calciné.

3 - Procédé selon la revendication 1 ou 2, caractérisé en ce que le temps de contact du milieu réactionnel gazeux, formé du gaz à traiter renfermant de l' H_2S et du gaz renfermant de l'oxygène libre, avec le catalyseur d'oxydation, exprimé dans les conditions normales de pression et de température, va de 0,5 seconde à 20 secondes et de préférence de 1 seconde à 5 secondes.

4 - Procédé selon l'une des revendications 1 à 3, caractérisé en ce que le passage du gaz à traiter renfermant l' H_2S et du gaz renfermant de l'oxygène libre au contact du catalyseur d'oxydation de l' H_2S en soufre est réalisé à des températures comprises entre 60°C et 180°C et de préférence allant de 90°C à 120°C , le soufre formé par oxydation de l' H_2S se déposant sur le catalyseur.

5 - Procédé selon la revendication 4, caractérisé en ce que le catalyseur d'oxydation chargé de soufre est régénéré périodiquement par balayage dudit catalyseur à l'aide d'un gaz non oxydant et de préférence substantiellement sec en opérant à des températures comprises entre 200°C et 500°C et de préférence entre 300°C et 450°C pour vaporiser le soufre retenu sur le catalyseur, après quoi on refroidit le catalyseur régénéré jusqu'à la température requise pour une nouvelle mise en oeuvre de la réaction d'oxydation, ce refroidissement étant réalisé au moyen d'un gaz inerte ayant une température inférieure à 160°C.

6 - Procédé selon l'une des revendications 1 à 5, caractérisé en ce que le gaz à traiter renferme, en volume, 0,01% à 5% du composé H_2S .

7 - Procédé selon l'une des revendications 1 à 5, caractérisé en ce que le gaz à traiter est un courant gazeux renfermant H_2S en concentration allant de 0,01% à 1% en volume.

8 - Procédé selon la revendication 7, caractérisé en ce que ledit courant gazeux renfermant H_2S est produit dans une unité de désulfuration de gaz renfermant H_2S et SO_2 , qui met en oeuvre la réaction de formation de soufre entre H_2S et SO_2 au contact d'un catalyseur CLAUS opérant à des températures inférieures à 180°C auxquelles le soufre formé lors de ladite réaction se dépose sur le catalyseur, en traitant dans ladite unité un gaz renfermant H_2S et SO_2 dans un rapport molaire supérieur à 2:1 de telle sorte que le courant gazeux issu de cette unité ne renferme plus que H_2S comme composé soufré.

9 - Catalyseur pour l'oxydation directe de l' H_2S en soufre, avec une sélectivité élevée, à des températures inférieures à 200°C, ledit catalyseur se caractérisant en ce qu'il consiste en un support en charbon actif auquel est incorporée une phase catalytique choisie parmi les composés

oxydes, sels ou sulfures d'un ou plusieurs métaux de transition choisis parmi V, Mo, W, Ni et Co, la quantité de ladite phase catalytique, exprimée en poids de métal de transition, représentant 0,1% à 15% du poids du catalyseur calciné.

10- Catalyseur selon la revendication 9, caractérisé en ce que la quantité de phase catalytique présente dans ledit catalyseur représente 0,2% à 7% et de préférence 0,5% à 5% du poids du catalyseur calciné.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Int. Application No

PCT/FR 94/00283

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
 IPC 5 B01D53/36 C01B17/04

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 5 B01D C01B

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	EP,A,0 506 160 (METALLGESELLSCHAFT) 30 September 1992 see the whole document ---	1-10
A	US,A,4 054 642 (RHONE-POULENC) 18 October 1977 see column 1, line 54 - line 68 ---	1,9
A	FR,A,1 603 452 (METALLGESELLSCHAFT) 19 April 1971 see the whole document ---	1-10
A	DE,A,26 52 099 (BERGWERKSVERBAND) 24 May 1978 ---	
A	US,A,3 790 659 (METALLGESELLSCHAFT) 5 February 1974 ---	
	--- -/--	

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents:

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

T later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

X document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

Y document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

& document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

9 June 1994

Date of mailing of the international search report

15. 06. 94

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
 NL - 2280 HV Rijswijk
 Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
 Fax (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Bogaerts, M

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/FR 94/00283

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	DE,A,18 09 329 (PINTSCH BAMAG) 24 September 1970 -----	

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/FR 94/00283

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP-A-0506160	30-09-92	DE-A- 4109892 US-A- 5256384	01-10-92 26-10-93
US-A-4054642	18-10-77	FR-A- 2242144 AT-B- 345254 BE-A- 819299 CA-A- 1026309 DE-A, C 2441199 GB-A- 1467389 JP-C- 878929 JP-A- 50051486 JP-B- 52001919 NL-A- 7411437 SE-B- 402270 SE-A- 7410947 SE-B- 419536 SE-A- 7703551 US-A- 3978004	28-03-75 11-09-78 28-02-75 14-02-78 27-03-75 16-03-77 31-08-77 08-05-75 18-01-77 04-03-75 26-06-78 03-03-75 10-08-81 28-03-77 31-08-76
FR-A-1603452	19-04-71	DE-A- 1667636 NL-A- 6901632	16-03-72 05-08-69
DE-A-2652099	24-05-78	NONE	
US-A-3790659	05-02-74	NONE	
DE-A-1809329	24-09-70	NONE	

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

De. . . de Internationale No
PCT/FR 94/00283

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE
CIB 5 B01D53/36 C01B17/04

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)
CIB 5 B01D C01B

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si cela est réalisable, termes de recherche utilisés)

C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie *	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	EP,A,0 506 160 (METALLGESELLSCHAFT) 30 Septembre 1992 voir le document en entier ---	1-10
A	US,A,4 054 642 (RHONE-POULENC) 18 Octobre 1977 voir colonne 1, ligne 54 - ligne 68 ---	1,9
A	FR,A,1 603 452 (METALLGESELLSCHAFT) 19 Avril 1971 voir le document en entier ---	1-10
A	DE,A,26 52 099 (BERGWERKSVERBAND) 24 Mai 1978 ---	
A	US,A,3 790 659 (METALLGESELLSCHAFT) 5 Février 1974 ---	
	-/--	

☒ Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents

☒ Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

* Catégories spéciales de documents cités:

- *A* document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent
- *E* document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date
- *L* document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)
- *O* document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens
- *P* document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

T document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention

X document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément

Y document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier

& document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée

9 Juin 1994

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

15. 06. 94

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale
Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tél. (+ 31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax (+ 31-70) 340-3016

Fonctionnaire autorisé

Bogaerts, M

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Doc. de Recherche Internationale No
PCT/FR 94/00283

C.(suite) DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie *	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	DE,A,18 09 329 (PINTSCH BAMAG) 24 Septembre 1970 -----	

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

De de Internationale No

PCT/FR 94/00283

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
EP-A-0506160	30-09-92	DE-A- 4109892 US-A- 5256384	01-10-92 26-10-93
US-A-4054642	18-10-77	FR-A- 2242144 AT-B- 345254 BE-A- 819299 CA-A- 1026309 DE-A, C 2441199 GB-A- 1467389 JP-C- 878929 JP-A- 50051486 JP-B- 52001919 NL-A- 7411437 SE-B- 402270 SE-A- 7410947 SE-B- 419536 SE-A- 7703551 US-A- 3978004	28-03-75 11-09-78 28-02-75 14-02-78 27-03-75 16-03-77 31-08-77 08-05-75 18-01-77 04-03-75 26-06-78 03-03-75 10-08-81 28-03-77 31-08-76
FR-A-1603452	19-04-71	DE-A- 1667636 NL-A- 6901632	16-03-72 05-08-69
DE-A-2652099	24-05-78	AUCUN	
US-A-3790659	05-02-74	AUCUN	
DE-A-1809329	24-09-70	AUCUN	